

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



20 DEC 2004



(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 15 日 (15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/005186 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01B 21/064, C23C 14/06, 16/38

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008370

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 1 日 (01.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-192863 2002 年 7 月 2 日 (02.07.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 Ibaraki (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小松 正二郎

(KOMATSU, Shojiro) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 岡田 勝行 (OKADA, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 守吉 佑介 (MORIYOSHI, Yusuke) [JP/JP]; 〒184-0002 東京都小金井市梶野町 3 丁目 7 番 2 号 法政大学工学部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 村田 幸雄, 外 (MURATA, Yukio et al.); 〒103-0027 東京都中央区日本橋 3 丁目 2 番 1 1 号 北八重洲ビル 3 階 東京知財事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

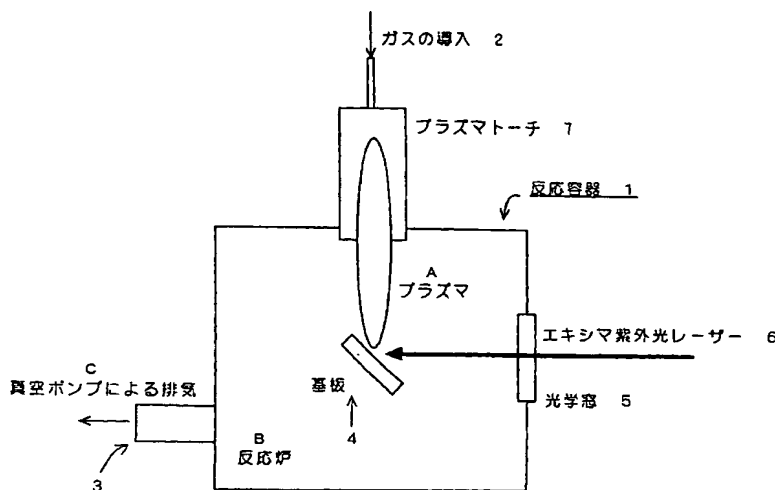
添付公開書類:

— 国際調査報告書

/続葉有/

(54) Title: sp<sup>3</sup> BOND BORON NITRIDE EMITTING LIGHT IN ULTRAVIOLET REGION, ITS PRODUCING METHOD, AND FUNCTIONAL MATERIAL USING SAME

(54) 発明の名称: 紫外域で発光する sp<sup>3</sup> 結合型窒化ホウ素とその製造方法、及びこれを利用した機能性材料



2...INTRODUCTION OF GAS  
7...PLASMA TORCH  
1...REACTION VESSEL  
A...PLASMA  
6...EXCIMER ULTRAVIOLET LASER  
5...OPTICAL WINDOW  
4...SUBSTRATE  
B...REACTION FURNACE  
C...EVACUATION BY VACUUM PUMP

(57) Abstract: An sp<sup>3</sup> bond boron nitride expressed by general formula BN, and having a hexagonal 5H or 6H polygonal structure and a property that it emits ultraviolet radiation, and a method for producing such boron nitride. A method for producing such boron nitride can be a method in which a reaction mixed gas containing boron and nitrogen is diluted with a diluent gas and the diluted gas is introduced into a reaction vessel, ultraviolet radiation is applied to the surface of a substrate placed in the reaction vessel, the growing surface on the substrate, or the growth space near the growth surface, and thus boron nitride is produced, deposited, or grown on the substrate by vapor phase reaction. Such boron nitride is used as an electronic material of e.g., a light-emitting diode, for an ultraviolet solid laser, as an electron emitting material, and as a material for coating the surface of a cutting tool. The boron nitride emits light with a sharp peak near 225 nm, and can be a promising material for putting a solid ultraviolet laser into practical use.

/続葉有/



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp<sup>3</sup>結合型窒化ホウ素及び該窒化ホウ素の製造方法を提供する。該窒化ホウ素の製造方法の一つとしては、反応容器中にホウ素、窒素を含む反応混合ガスを希釈ガスによって希釈して導入し、容器中に設置された基板表面、基板上の成長表面あるいはその近傍成長空間領域に紫外光を照射し、気相反応によって、基板上に生成、析出ないしは成長せしめる方法が挙げられる。本願発明の上記窒化ホウ素の用途は発光ダイオード等の電子材料、紫外固体レーザー、電子放射材料、切削工具への表面コーティング材料等が挙げられる。特に本願発明の上記窒化ホウ素は225nmでのシャープな発光があり、固体紫外レーザを実用化するための材料として非常に有望である。

## 明 細 書

紫外域で発光する s p 3 結合型窒化ホウ素とその製造方法、及びこれを利用した機能性材料

### 技術分野

本発明は、一般式；BNで示される s p 3 結合型窒化ホウ素であって、六方晶系 5 H型又は 6 H型多形構造を有する新規な結晶構造の窒化ホウ素とその製造方法およびその物性を利用した用途に関する。すなわち、電子材料、特に発光ダイオード、紫外光固体レーザー、電子放射材料、切削工具への表面コーティング材料などとして使用される、一般式；BNで示され、六方晶系 5 H型又は 6 H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有する s p 3 結合型窒化ホウ素とその製造方法およびその用途に関する。

### 背景技術

窒化ホウ素は、主として耐熱、耐摩耗性材料として工業的用途に使用されてきた物質であるが、近年、新規創製が期待されているホウ素化合物群の研究開発の一環として、研究対象として取り上げられ、注目されている物質でもある。

s p 3 結合型のBNに関しては、これまでに知られているものは、立方晶（3 C多形）及びウルツ鉱型（2 H多形）であった。

本発明者等においては、前示研究の一環として、一般式；BNで示され、s p 3 結合型窒化ホウ素について鋭意研究をした結果、今回、これまでになかった、全く新しい結晶構造の、しかも紫外領域で発光するという極めて興味深い、重要且つ特有な性質を有してなる s p 3 結合型窒化ホウ素を知見するに至った。本発明は、この知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明は、こ

れまでにない新しい結晶構造の窒化ホウ素とその製造方法およびその用途を提供しようと言うものである。

#### 発明の開示

そのため、本発明者らにおいては、s p 3 結合型窒化ホウ素について、さらに鋭意研究をした結果、以下(1)～(12)に記載の技術的構成を講じることにより、これまでにない新規な構造と性質をもった窒化ホウ素を提供し、且つ再現性を以てこれを製造すること、及びその特有な性質を利用して新たな用途に使用される材料を提供することに成功したものである。

その講じてなる技術的構成は、以下(1)～(12)に記載した要件事項に基づいてなるものである。

その第1の技術的構成は、本発明のねらいとする新規な構造、性質を有する窒化ホウ素の構成を開示するものである。

すなわち、その第1の発明は、(1)一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなることを特徴とするs p 3 結合型窒化ホウ素である。

以下、第2ないし8に記載する技術的構成は、前記第1の発明の窒化ホウ素化合物の製造方法を提示するものである。

すなわち、第2の発明は、(2)反応容器中にホウ素、窒素を含む反応混合ガスを希釈ガスによって希釈して導入し、容器中に設置された基板表面、基板上の成長表面あるいはその近傍成長空間領域に紫外光を照射し、気相反応によって、基板上に、一般式；BNで示され、六方晶系に属する結晶構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるs p 3 結合型窒化ホウ素を生成、析出ないしは成長せしめることを特徴とした、一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるs p

### 3 結合型窒化ホウ素の製造方法である。

その第3の発明は、(3) 希釈ガスが希ガス、水素、窒素の単独又は混合ガスであり、希釈ガスに対する反応ガスの割合が、100 : 0.0001 ~ 100体積%であることを特徴とする前記(2)項に記載の、一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp<sup>3</sup>結合型窒化ホウ素の製造方法である。

その第4の発明は、(4) 反応容器中に窒素を含む反応ガスを希釈ガスによって希釈して導入すると共に、ホウ素原料として窒化ホウ素を反応容器中に挿入し、この窒化ホウ素固体原料に波長190nm ~ 400nmの紫外光レーザーを集光して照射し、ホウ素を含むラジカルないしはBN前駆体物質を気化、生成し、反応容器に設置された基板表面、基板上の成長表面あるいはその近傍成長空間領域に紫外線を照射し、窒素を含む反応ガスとホウ素を含むラジカルとの気相反応、ないしは気化してなるBN前駆体物質の再凝固反応によって基板上に、一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp<sup>3</sup>結合型窒化ホウ素を生成、析出ないしは成長せしめることを特徴とする、一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp<sup>3</sup>結合型窒化ホウ素の製造方法である。

その第5の発明は、(5) 反応容器中に窒素を含む反応ガスを希釈ガスによって希釈して導入すると共に、ホウ素原料として窒化ホウ素を反応容器中に挿入し、この窒化ホウ素原料に、波長190nm ~ 400nmの紫外光レーザーと共にプラズマを照射し、ホウ素を含むラジカルないしはBN前駆体物質を気化、生成し、反応容器に設置された基板表面、基板上の成長表面あるいはその近傍成長空間領域に紫外線を照射し、窒素を含む反応ガスとホウ素を含むラジ

カルとの気相反応、ないしは気化してなるBN前駆体物質の再凝固反応によって基板上に、一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp<sup>3</sup>結合型窒化ホウ素を生成、析出ないしは成長せしめることを特徴とする、一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp<sup>3</sup>結合型窒化ホウ素の製造方法である。

その第6の発明は、(6)希釈ガスが希ガス、水素、窒素の単独又は混合ガスであり、希釈ガスに対する反応ガスの割合が、100：0～100体積%であることを特徴とする前記(4)又は(5)項に記載の、一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp<sup>3</sup>結合型窒化ホウ素の製造方法である。

その第7の発明は、(7)該紫外光レーザーがパルスレーザーであることを特徴とする前記(4)又は(5)項に記載の、一般式；BNで示され、sp<sup>3</sup>結合であって六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp<sup>3</sup>結合型窒化ホウ素の製造方法である。

その第8の発明は、(8)該プラズマにレーザーパルスと同期した変調をかけることによって、プラズマをパケット化し、結晶性に優れてなる、一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp<sup>3</sup>結合型窒化ホウ素を生成、析出、成長させることを特徴とする前記(5)又は(7)項に記載の、一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp<sup>3</sup>結合型窒化ホウ素の製造方法である。

また、以下、第9ないし第12に記載の技術的構成は、第1に記載する本発

明の窒化ホウ素化合物の用途を提示するものである。

すなわち、第 9 の発明は、(9) 前記 (1) 項に記載する、一般式 ; BN で示され、六方晶系 5 H 型又は 6 H 型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなる s p 3 結合型窒化ホウ素を含んで成り、その含んでなる窒化ホウ素化合物の特性に基づいた用途に供され、使用することを特徴とする機能性材料である。

その第 10 の発明は、(10) その用途が専ら紫外域で発光する材料として供され、使用されることを特徴とする前記 (9) 項に記載の機能性材料である。

また第 11 の発明は、(11) その用途が専ら電子材料、特に発光ダイオードとして供され、使用されることを特徴とする前記 (9) 項に記載の機能性材料である。

そして、第 12 の発明は、(12) その用途が専ら切削工具への表面コーティング材料として供され、使用されることを特徴とする前記 (9) 項に記載の機能性材料である。

以上において、前記 (1) に記載の事項は、本発明のねらいとする化合物、すなわち一般式 ; BN で示され、六方晶 5 H 型又は 6 H 型多形構造を有し、且つ紫外域で発光する特性を有する s p 3 結合型窒化ホウ素の構成を開示するものである。

s p 3 結合型窒化ホウ素は、これまでに知られていたものは立方晶 (3 C 多形) 及びウルツ鉱型 (2 H 多形) であるに対して、前記構成によるこの発明のものは、これとは全く異なる六方晶 5 H 又は 6 H 型多形構造であり、紫外域で発光する特徴を有してなるものであることは、前述したとおりである。

すなわち、これまでは紫外域 (200 - 400 nm) にて発光をする窒化ホ

ウ素は全く未知であるとともに、六方晶 5 H 型又は 6 H 型多形構造を有し、紫外域にて発光をする BN は得られていなかった。すなわち、本発明は全く新規な構造を有し、特性を有する窒化ホウ素を提供するものである。

前記 (2) から (8) に記載の事項は、(1) 記載の構成による新規な窒化ホウ素の製造方法を開示するものであり、これによって前記 (1) 記載の窒化ホウ素を再現性を以て製造するための構成を開示するものである。

ここに、使用される反応容器は、その概略は図 1 に示す構造の CVD 反応容器である。すなわち、図 1 において、反応容器 1 は、反応ガス及びその希釈ガスを導入するためのガス導入口 2 と、導入された反応ガス等を容器外へ排気するためのガス流出口 3 とを備え、真空ポンプに接続され、大気圧以下に減圧維持されている。容器内のガスの流路には窒化ホウ素析出基板 4 が設定され、その基板に面した反応容器の壁体の一部には光学窓 5 が取り付けられ、この窓を介して基板に紫外光が照射されるよう、エキシマ紫外光レーザー装置 6 が設定されている。

反応容器に導入された反応ガスは、基板表面において照射される紫外光によって励起され、反応ガス中の窒素源とホウ素源とが気相反応し、基板上に、一般式 ; BN で示され、六方晶系 5 H 型又は 6 H 型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなる sp<sup>3</sup> 結合型窒化ホウ素が生成し、析出し、あるいは成長する。その場合の反応容器内の圧力は、0.001 ~ 760 Torr の広い範囲において実施可能であり、また、基板温度も室温 ~ 1200℃ の広い範囲で実施可能であることが実験の結果明らかとなったが、目的とする反応生成物を高純度で得るためには、圧力は低く、高温で実施した方が好ましい。

なお、基板表面ないしその近傍空間領域に対して紫外光を照射して励起する



際、プラズマを併せて照射する態様も一つの実施の態様である。図1において、プラズマトーチ7は、この態様を示すものであり、反応ガス及びプラズマが基板に向けて照射されるよう、反応ガス導入口と、プラズマトーチとが基板に向けて一体に設定されている。

また、上記(2)から(8)の構成は、反応原料として、窒素源、ホウ素源を含む混合ガスを使用することができるが、(4)ないし(8)に記載する態様は、ホウ素源として窒化ホウ素固体材料を使用する場合の構成を開示するものである。図4は、その場合の反応の態様を示すものである。すなわち、反応容器には、予めBNターゲット及び基板が設定されている。この開示した例においては、反応ガスとしては、窒素源ガスとしてアンモニアガスのみがArガスにて希釈されて、プラズマトーチノズルから反応容器に導入される態様が表示されているが、これに限られるものではない。すなわち、アンモニア以外の含窒素ガスや、他の希ガス等が使用されうことは当業者ならば自ずと明らかであろう。

何れにしても、その際、導入されるガスは、プラズマ化されてBNターゲットに照射される。ターゲットは、前記プラズマに加えてエキシマレーザー光も併せて照射され、これによってターゲットは、その成分が気化し、窒素、ホウ素のラジカル、あるいはBN系前駆体物質等を生成し、これらの生成ラジカル等の気相反応、あるいは気化成分の再凝固反応によって、ねらいとする化合物、すなわち、一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp<sup>3</sup>結合型窒化ホウ素が基板上に析出し、あるいは成長する。

その場合の反応容器内の圧力は、0.001～760 Torrの広い範囲において実施可能であり、また、基板温度も室温～1200℃の広い範囲で実施可能であることは、(2)記載の態様と同様である。なお、反応容器に取り付

けられたエキシマレーザー照射用光学窓にも反応生成物が付着し、レーザー光の透過率を低下し、該目的物を得る反応を阻害することになることから、光学窓あるいは堆積しては不都合な容器壁面部には、該堆積を阻止する手段を講ずることが肝要である。具体的には光学窓にアルゴンガスを吹きつけ、一種のエアーカーテンを形成するのも一つの態様手段である。

またさらに、上記窒化ホウ素ターゲットを用いる態様を実施するにおいては、プラズマにエキシマレーザー光に同期した変調を与え、これによってプラズマをパケット化する態様は、目的とする化合物の結晶性を高めるのには有力な手段であることが後述する実験によって明らかにされた。(8)は、この態様による場合を開示するものである。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明の合成反応容器の概要とその合成態様を示す図である。

第2図は本発明のsp<sup>3</sup>結合型六方晶5H型BN（実施例1）のX線回折パターンである。

第3図は本発明のsp<sup>3</sup>結合型六方晶6H型BN（実施例2）のX線回折パターンである。

第4図は本発明の合成反応容器の概要とこの容器を用いた合成態様を示す図である。

第5図は本発明のsp<sup>3</sup>結合型六方晶5H型BN（実施例5）の電子線回折パターンである。

第6図は本発明のsp<sup>3</sup>結合型六方晶5H型多形構造BN（実施例7）のSEM像(a)、CL像(b)、CLスペクトル(c)を示す図である。

#### 付合の説明

##### 1. 反応容器

2. ガス導入口
3. ガス流出口
4. 窒化ホウ素析出基板
5. 光学窓
6. エキシマ紫外レーザー装置
7. プラズマトーチ

#### 発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は、以上の特徴を持つものであるが、以下実施例を添付した図面、表に基づき、具体的に説明する。ただし、これらの開示する実施例は、あくまでも本発明の一つの態様を開示するものであり、決して本発明を限定する趣旨ではない。すなわち、本発明のねらいとするところは一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp<sup>3</sup>結合型窒化ホウ素とその製造方法、及びその性質に基づいた用途発明を提供するにところにあることは前述したとおりである。

#### 実施例

特にその製造方法と用途に関しては、以下に示す実施例はその一例を示すものにすぎず、本発明をしてこれらの実施例によって限定するべきではない。

##### 実施例1：

アルゴン流量3SLM、水素流量100sccmの混合希釈ガス流中にジボラン流量5sccm及び、アンモニア流量10sccmを導入し、同時にポンプにより排気することで圧力20Torrに保った雰囲気中にて、加熱により850℃に保持したシリコン基板上に、エキシマレーザー紫外光を照射した(図1参照)。90分の合成時間により、目的とする物質を得た。x線回折法により決定したこの試料の結晶系は六方晶であり、sp<sup>3</sup>結合による5H型多

形構造で、格子定数は、 $a = 2.53 \text{ \AA}$ 、 $c = 10.40 \text{ \AA}$ であった。図2にx線回折のパターンを示す。また、表1にこのパターンの回折結果を示す。

[表1]

h k l	面間隔・理論値 ( $\text{\AA}$ )	面間隔・実測値 ( $\text{\AA}$ )	誤差 (%)	ピーク形状
0 0 3	3.4690	3.469	0.01	とても強い
0 0 6	1.7345	1.757	-1.30	弱い、広がっている
1 0 1	2.1425	2.143	0.00	中間の強さ
1 1 1	1.2548	1.244	0.87	比較的弱い
0 0 9	1.1563	1.1512	0.44	とても弱く、広がっている
2 0 2	1.0712	1.0708	0.04	弱い

a=理論値から-0.65%

c=理論値から-0.30%

#### 実施例1の試料のX線回折の結果

#### 実施例2：

アルゴン流量2SLM、水素流量100sccmの混合希釈ガス流中にジボラン流量10sccm及び、アンモニア流量20sccmを導入し、同時にポンプにより排気することで圧力20Torrに保った雰囲気中にて、加熱により850℃に保持したシリコン基板上に、エキシマレーザー紫外光を照射した(図1参照)。90分の合成時間により、目的とする物質を得た。x線回折法により決定したこの試料の結晶系は六方晶であり、sp<sup>3</sup>結合5H型多形構造以外に、6H型多形構造のものが混ざり、その格子定数は、 $a = 2.5121 \text{ \AA}$ 、 $c = 12.4744 \text{ \AA}$ であった。図3にx線回折のパターンを示す。また、表2にこのパターンの回折結果を示す。

[表2]

sp<sup>3</sup>結合性6H-BN

a=2.5375 Å、c=12.4744 Å

h k l	面間隔・理論値 (Å)	面間隔・理論値 (Å)	誤差(%)	ピーク形状
0 0 4	3.1186	3.1186	0.0000	とても強い、シャープ
0 0 7	1.7821	1.7730	0.5082	弱い
0 0 10	1.2474	1.2404	0.5644	中間の強さ、ブロード
1 0 5	1.6491	1.6397	0.5671	中間の強さ
2 0 0	1.0988	1.0976	0.1065	弱い

a=理論値から-0.65%(2.5375)

c=理論値から-0.30%(12.509)

実施例2の試料のX線回折の結果

## 実施例3：

アルゴン流量3SLM、水素流量100sccm混合希釈ガス流中にジボラン流量5sccm及び、アンモニア流量10sccmを導入し、同時にポンプにより排気することで圧力20Torrに保った雰囲気中にて、出力600w、周波数13.56MHzのRFプラズマを発生し、加熱により850℃に保持したシリコン基板上、エキシマレーザー紫外光を照射した(図1参照)。

90分の合成時間により、目的とする物質を得た。この試料の結晶系は六方晶であり、sp<sup>3</sup>結合による5H型多形構造で、格子定数は、a=2.507 Å、c=10.4145 Åであった。

## 実施例4：

アルゴン流量2SLM、水素流量50sccmの混合希釈ガス流中にジボラン流量5sccm及び、アンモニア流量10sccmを導入し、同時にポンプにより排気することで圧力20Torrに保った雰囲気中にて、出力600w、周波数13.56MHzのRFプラズマを発生し、加熱により850℃に保持

したシリコン基板上に、エキシマレーザー紫外光を照射した（図1参照）。

90分の合成時間により、目的とする物質を得た。この試料の結晶系は六方晶であり、sp<sup>3</sup>結合による6H型多形構造で、格子定数は、 $a = 2.5121 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.474 \text{ \AA}$ であった。

#### 実施例5：

アルゴン流量2SLM、アンモニア流量1sccmを導入し、同時にポンプにより排気することで圧力10Torrに保った雰囲気中にて、窒化ホウ素原料固体表面に193nmの波長の紫外光パルスレーザーをレンズを用いて集光・照射し、いわゆるレーザ・アブレーションにより、前駆体物質を発生する一方、同一反応炉に装備したプラズマを発生部により発生したプラズマを同時に窒化ホウ素固体表面に照射した（図4）。この際、プラズマにレーザーパルス（20Hz）と同期した変調（デューティー比50%）をかけることによって、プラズマをパケット化し、前駆体物質の成長に化学的・物理的に影響を与え、結晶性の向上を促した。90分の合成時間により、目的とする物質を得た。この試料の結晶系は六方晶であり、sp<sup>3</sup>結合による5H型多形構造で、格子定数は、 $a = 2.507 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.41 \text{ \AA}$ 、であった。図5に得られた試料の電子線回折のパターンを、表3、表4にこのパターンの回折結果を示す。

[表3]

	H	K	I	L	面間隔・理論値(Å)	面間隔・実測値(Å)	誤差(%)
図5(a)	1	-2	1	6	1.022	1.010	-1.113
	2	-2	0	6	0.926	0.917	-0.948
	2	0	-2	0	1.095	1.095	0.055
	2	-1	-1	3	1.188	1.181	-0.525
	-1	-1	2	3	1.188	1.191	0.243
図5(b)	0	3	-3	0	0.730	0.730	-0.037
	3	0	-3	0	0.730	0.734	0.518
	-3	3	0	0	0.730	0.733	0.379
	-1	3	-2	0	0.827	0.826	-0.209
	-2	3	-1	0	0.827	0.826	-0.209
	-3	2	1	0	0.827	0.827	-0.086
図5(c)	1	-1	0	3	1.851	1.852	0.037

表3 図5の電子線回折の結果 (面間隔)

[表4]

パターン	h1	k1	I1	h2	k2	I2	理論値(degrees)	実測値(degrees)
図5(a)	1	-2	6	1	-1	3	25.01	24.79
図5(a)	1	-1	3	1	0	0	64.99	65.14
図5(b)	-1	1	0	0	1	0	60.00	60.14
図5(b)	-1	1	0	1	0	0	120.00	120.09
図5(c)	1	-1	3	0	-1	6	47.09	47.15
図5(c)	1	-1	3	-1	0	3	94.17	93.09

表4 図5の電子線回折の結果 (面間角度)

実施例6：

アルゴン流量2SLM、アンモニア流量1sccmを導入し、同時にポンプ

により排気することで圧力 10 Torr に保った雰囲気中にて、窒化ホウ素原料固体表面に 193 nm の波長の紫外光パルスレーザーをレンズを用いて集光・照射し、いわゆるレーザ・アブレーションにより、前駆体物質を発生する一方、同一反応炉に装備したプラズマを発生部により発生したプラズマを同時に窒化ホウ素固体表面に照射した（図 4）。この際、プラズマにレーザパルス（20 Hz）と同期した変調（デューティ比 50%）をかけることによって、プラズマをパケット化し、前駆体物質の成長に化学的・物理的影響を与え、結晶性の向上を促した。90 分の合成時間により、目的とする物質を得た。この試料の結晶系は六方晶であり、sp<sup>3</sup> 結合による 6H 型多形構造で、格子定数は、 $a = 2.511$ 、 $c = 12.47$  Å であった。

#### 実施例 7：

アルゴン流量 2 SLM、アンモニア流量 1 sccm を導入し、同時にポンプのより排気することで圧力 10 Torr に保った雰囲気中にて、窒化ホウ素原料固体表面に 193 nm の波長の紫外光パルスレーザーをレンズを用いて集光・照射し、いわゆるレーザ・アブレーションにより、前駆体物質を発生する一方、同一反応炉に装備したプラズマ発生部により発生したプラズマを同時に窒化ホウ素固体表面に照射した（図 4）。この際、プラズマにレーザパルス（20 Hz）と同期した変調（デューティ比 50%）をかけることによって、プラズマをパケット化し、前駆体物質の成長に化学的・物理的影響を与え、結晶性の向上を促した。

90 分の合成時間により、目的とする物質を得た。この試料の結晶系は六方晶であり、sp<sup>3</sup> 結合による 5H 型多形構造で、格子定数は、 $a = 2.507$  Å， $c = 10.41$  Å であった。この試料の走査型電子顕微鏡像を図 6（a）に示す。

また、20 KeV の電子線照射によるカソードルミネッセンス像を 230 nm において撮影したものが、図 6（b）である。試料の全域に渡って紫外発光



が見られることがわかる。また、図6 (c) に20 KeVの電子線照射によるカソードルミネッセンスにより得られたスペクトルを示す。225 nmに鋭い発光を示していることがわかる。また、300 nmにブロードな紫外発光が見られることがわかる。

#### 産業上の利用可能性

s p 3 結合性六方晶 5 Hないし 6 H型 BNは、225 nmという、真空紫外に立ち入るぎりぎりの大気中で使える限界に近い紫外波長でのシャープな発光があるため、固体紫外レーザを実用化するための材料として、非常に有望である。固体紫外レーザが実用化されれば、書き込み可能な記憶媒体の容量の飛躍的な増大、化学、医療、電子産業、その他、その技術的波及効果は計り知れない。

## 請 求 の 範 囲

1. 一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなることを特徴とするsp<sup>3</sup>結合型窒化ホウ素。

2. 反応容器中にホウ素、窒素を含む反応混合ガスを希釈ガスによって希釈して導入し、容器中に設置された基板表面、基板上の成長表面あるいはその近傍成長空間領域に紫外光を照射し、気相反応によって、基板上に、一般式；BNで示され、六方晶系に属する結晶構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp<sup>3</sup>結合型窒化ホウ素を生成、析出ないしは成長せしめることを特徴とした、一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp<sup>3</sup>結合型窒化ホウ素の製造方法。

3. 希釈ガスが希ガス、水素、窒素の単独又は混合ガスであり、希釈ガスに対する反応ガスの割合が、100：0.0001～100体積%であることを特徴とする請求の範囲2記載の、一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるsp<sup>3</sup>結合型窒化ホウ素の製造方法。

4. 反応容器中に窒素を含む反応ガスを希釈ガスによって希釈して導入すると共に、ホウ素原料として窒化ホウ素を反応容器中に挿入し、この窒化ホウ素固体原料に波長190nm～400nmの紫外光レーザーを集光して照射し、ホウ素を含むラジカルないしはBN前駆体物質を気化、生成し、反応容器に設置された基板表面、基板上の成長表面あるいはその近傍成長空間領域に紫外線を照射し、窒素を含む反応ガスとホウ素を含むラジカルとの気相反応、ないしは気化してなるBN前駆体物質の再凝固反応によって基板上に、一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特

性を有してなる  $sp^3$  結合型窒化ホウ素を生成、析出ないしは成長せしめることを特徴とする、一般式；BNで示され、六方晶系 5 H型又は 6 H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなる  $sp^3$  結合型窒化ホウ素の製造方法。

5. 反応容器中に窒素を含む反応ガスを希釈ガスによって希釈して導入すると共に、ホウ素原料として窒化ホウ素を反応容器中に挿入し、この窒化ホウ素原料に、波長 190 nm～400 nmの紫外光レーザーと共にプラズマを照射し、ホウ素を含むラジカルないしはBN前駆体物質を気化、生成し、反応容器に設置された基板表面、基板上の成長表面あるいはその近傍成長空間領域に紫外線を照射し、窒素を含む反応ガスとホウ素を含むラジカルとの気相反応、ないしは気化してなるBN前駆体物質の再凝固反応によって基板上に、一般式；BNで示され、六方晶系 5 H型又は 6 H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなる  $sp^3$  結合型窒化ホウ素を生成、析出ないしは成長せしめることを特徴とする、一般式；BNで示され、六方晶系 5 H型又は 6 H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなる  $sp^3$  結合型窒化ホウ素の製造方法。

6. 希釈ガスが希ガス、水素、窒素の単独又は混合ガスであり、希釈ガスに対する反応ガスの割合が、100：0～100体積%であることを特徴とする請求の範囲第4項又は第5項に記載の、一般式；BNで示され、六方晶系 5 H型又は 6 H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなる  $sp^3$  結合型窒化ホウ素の製造方法。

7. 該紫外光レーザーがパルスレーザーであることを特徴とする請求の範囲第4項又は第5項に記載の、一般式；BNで示され、 $sp^3$  結合であって六方晶系 5 H型又は 6 H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなる

s p 3 結合型窒化ホウ素の製造方法。

8. 該プラズマにレーザーパルスと同期した変調をかけることによって、プラズマをパケット化し、結晶性に優れてなる、一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるs p 3 結合型窒化ホウ素を生成、析出、成長させることを特徴とする請求の範囲第5項又は請求の範囲第7項に記載の、一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるs p 3 結合型窒化ホウ素の製造方法。

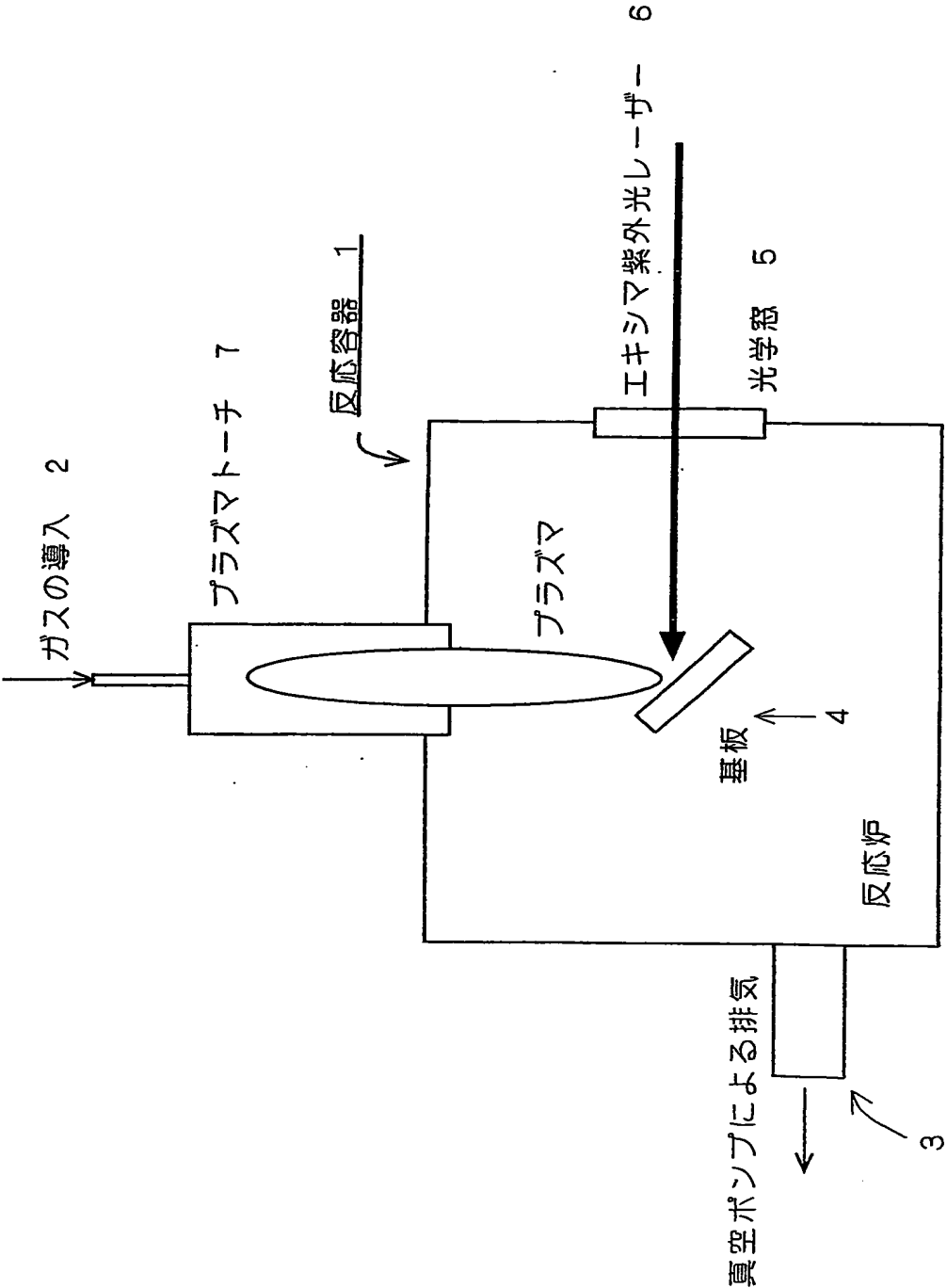
9. 請求の範囲1に記載する一般式；BNで示され、六方晶系5H型又は6H型多形構造を有し、かつ紫外域で発光する特性を有してなるs p 3 結合型窒化ホウ素を含んで成り、その含んでなる窒化ホウ素化合物の特性に基づいた用途に供され、使用することを特徴とする機能性材料。

10. その用途が専ら紫外域で発光する材料として供され、使用されることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の機能性材料。

11. その用途が専ら電子材料、特に発光ダイオードとして供され、使用されることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の機能性材料。

12. その用途が専ら切削工具への表面コーティング材料として供され、使用されることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の機能性材料。

F I G . 1



F I G. 2

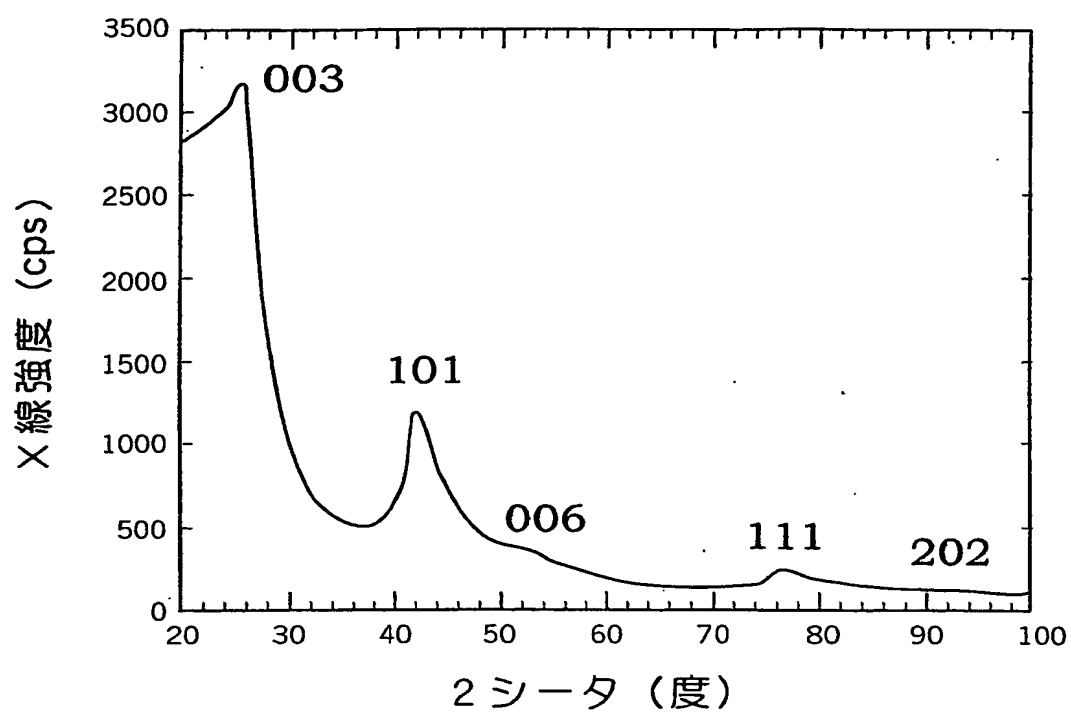


FIG. 3

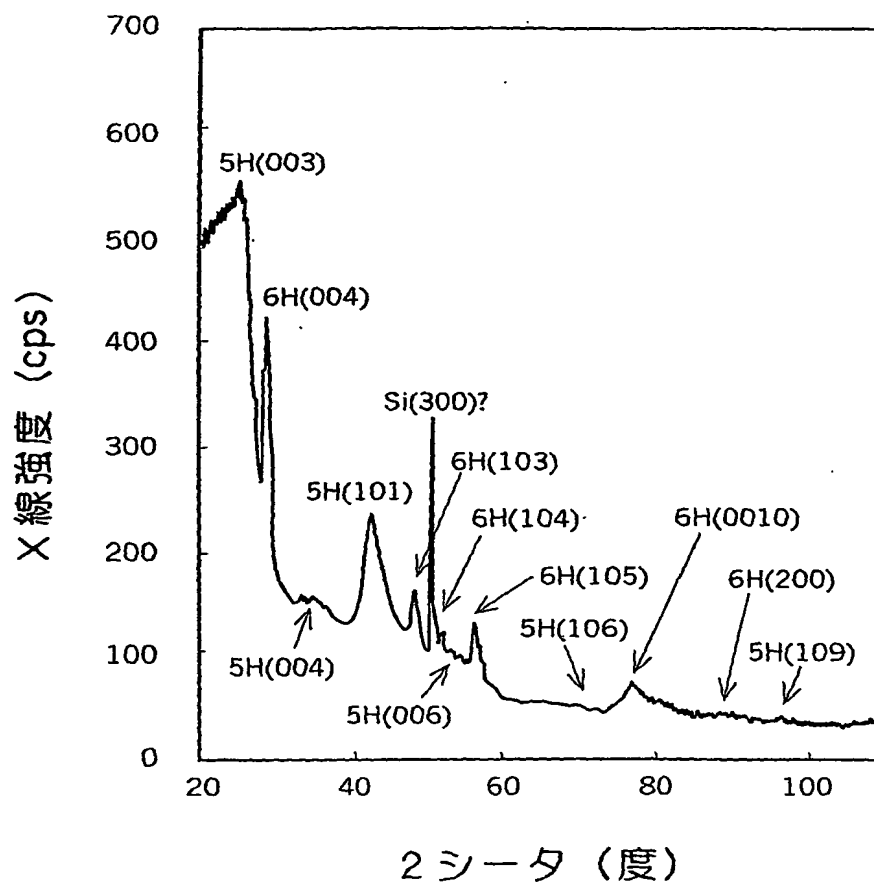


FIG. 4

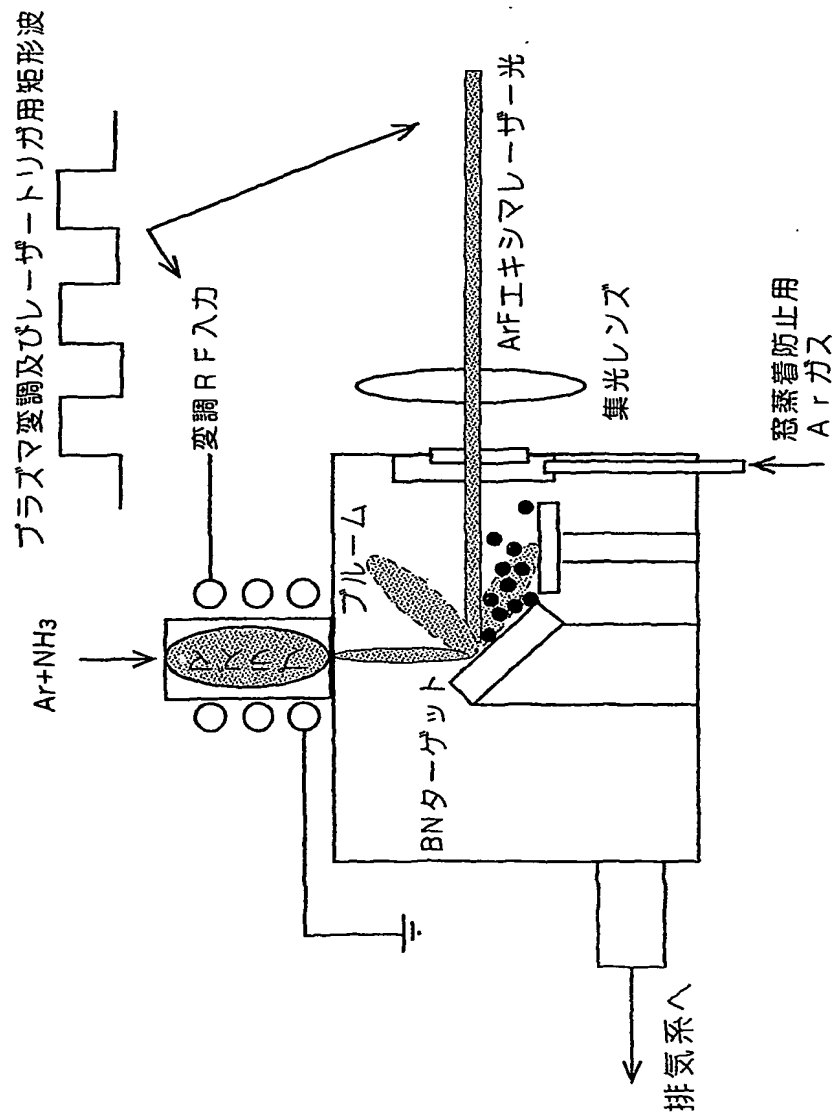




FIG. 5

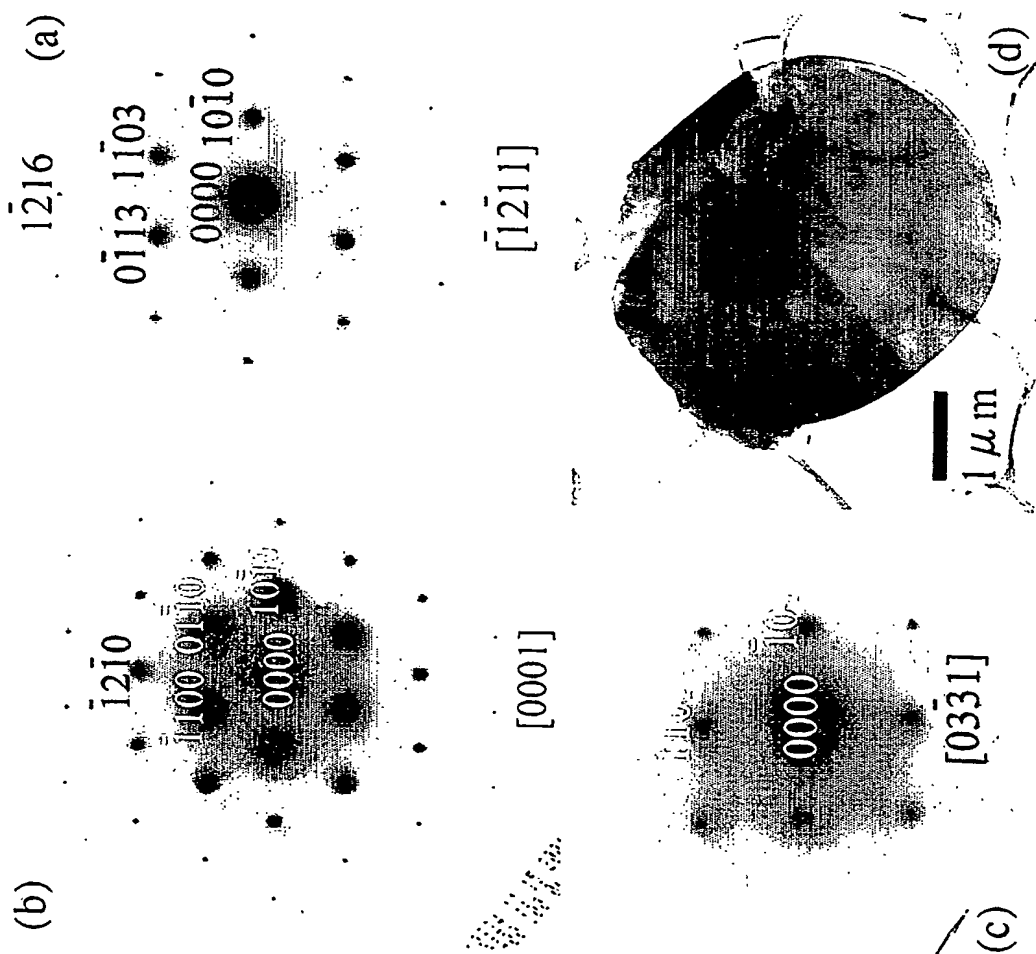
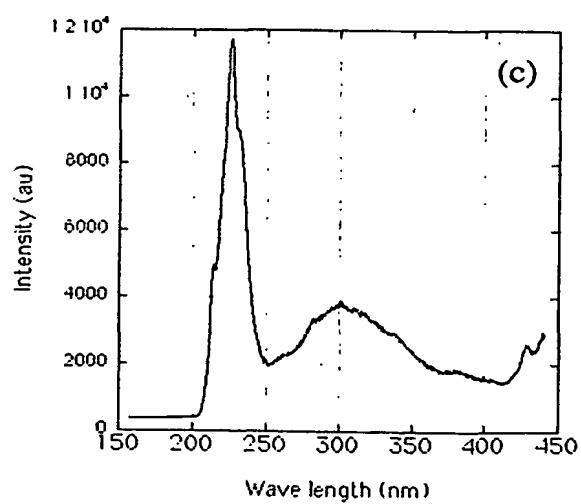
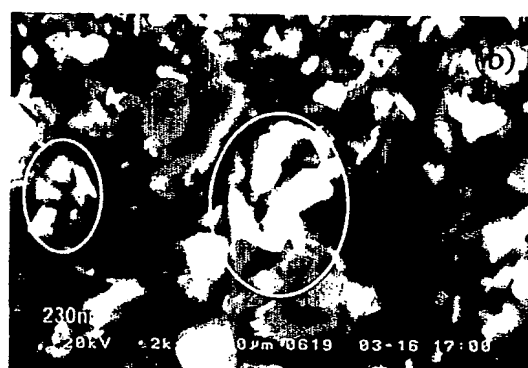


FIG. 6



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/08370

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B21/064, C23C14/06, C23C16/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B21/064, C23C14/06, C23C16/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5286533 A (National Institute for Research in Inorganic Materials), 15 February, 1994 (15.02.94), Claims; column 4, lines 19 to 26; examples; Fig. 1 & JP 6-316402 A Claims; Par. No. [0028]; examples; Fig. 1	1-3, 9-12
X	JP 5-4808 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 14 January, 1993 (14.01.93), Claims; examples; Par. Nos. [0004] to [0007]; Fig. 1; tables 1 to 3 (Family: none)	1, 4, 6-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
13 August, 2003 (13.08.03)

Date of mailing of the international search report  
26 August, 2003 (26.08.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08370

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-7409 A (Director General of National Institute for Research in Inorganic Materials of Science and Technology Agency), 13 January, 1998 (13.01.98), Claims; examples (Family: none)	1-12
A	JP 3-79770 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 04 April, 1991 (04.04.91), Claims; page 2, upper right column, line 15 to lower left column, line 12; examples (Family: none)	1-12

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int C1' C01B21/064 C23C14/06 C23C16/38

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int C1' C01B21/064 C23C14/06 C23C16/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5286533 A(National Institute for Research in Inorganic Materials)1994. 2. 15 特許請求の範囲, 第4欄第19-26行, 実施例, 図1 & JP 6-316402 A 特許請求の範囲, 【0028】, 実施例, 図1	1-3, 9-12
X	JP 5-4808 A(住友電気工業株式会社)1993. 1. 14 特許請求の範囲, 実施例, 【0004】 - 【0007】, 図1, 表1-3 (ファミリーなし)	1, 4, 6-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 08. 03

国際調査報告の発送日

26.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二

4G

9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-7409 A(科学技術庁無機材質研究所長)1998. 1. 13特許請求の 範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-12
A	JP 3-79770 A(株式会社半導体エネルギー研究所)1991. 4. 4 特許請 求の範囲, 第2頁右上欄第15行-左下欄第12行, 実施例(ファミリーな し)	1-12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**